

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7074771号
(P7074771)

(45)発行日 令和4年5月24日(2022.5.24)

(24)登録日 令和4年5月16日(2022.5.16)

(51)国際特許分類

C 11 B	9/00 (2006.01)	C 11 B	9/00	U
A 61 Q	13/00 (2006.01)	C 11 B	9/00	S
A 61 K	8/37 (2006.01)	A 61 Q	13/00	1 0 1
A 61 Q	5/02 (2006.01)	A 61 K	8/37	
		A 61 Q	5/02	

請求項の数 6 (全13頁)

(21)出願番号 特願2019-563281(P2019-563281)
 (86)(22)出願日 平成30年5月14日(2018.5.14)
 (65)公表番号 特表2020-519744(P2020-519744
 A)
 (43)公表日 令和2年7月2日(2020.7.2)
 (86)国際出願番号 PCT/EP2018/062338
 (87)国際公開番号 WO2018/210725
 (87)国際公開日 平成30年11月22日(2018.11.22)
 審査請求日 令和3年5月13日(2021.5.13)
 (31)優先権主張番号 17171045.2
 (32)優先日 平成29年5月15日(2017.5.15)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 欧州特許庁(EP)

(73)特許権者 501105842
 ジボダン エス エー
 スイス国 1 2 1 4 ヴェルニエ、 シュ
 マン ド ラ パルフュムリー 5 番
 (74)代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司
 (72)発明者 ルリエーブル, ドミニク
 スイス国 8 6 0 4 キントハウゼン、 エ
 フレーティカーシュトラーセ 2 シー
 アルヘンバーガー, アレン
 スイス国 8 0 0 8 チューリッヒ、 アロ
 ーザシュトラーセ 2 7
 コッホ, ハインツ
 スイス国 8 3 4 4 ベーレツヴィル、 キ
 ルヒュシュトラーセ 8

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機化合物

(57)【特許請求の範囲】

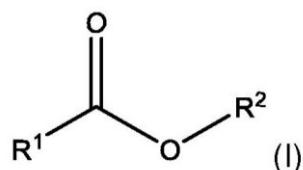
【請求項1】

1重量%までのエチルシクロヘキサンカルボキシラートおよび少なくとも1のオドラントエステルを含み、エチルシクロヘキサンカルボキシラートおよび少なくとも1のオドラントエステルの間の重量比が、1:10, 000, 000 ~ 1:100 (エチルシクロヘキサンカルボキシラート:エステル)である、フレグランス組成物。

【請求項2】

オドラントエステルが、式(I)

【化1】



で表され、300まで(例として130~250)の分子量を有する化合物である、式中
 i i) R¹は、メチル、エチル、C₃~C₆アルキル、およびC₂~C₆アルケニルから選択され、および

R²は、14Cまでの原子を含有し、-OH、-C(=O)、および-O-から選択される1、2または3つの官能基を任意に含み得る炭化水素ラジカルである; または

i i) R^1 は、14Cまでの原子を含有し、-OH、-C(=O)、および-O-から選択される1、2または3つの官能基を任意に含み得る炭化水素ラジカルであり、および R^2 は、メチル、エチル、C₃～C₆アルキル、およびC₂～C₆アルケニルから選択される；または

i i i) R^1 および R^2 は、それらが結合する原子と共に、5または6環原子を含有する環状エステルを形成し、ここで当該環は、アルキルおよびアルケニルから選択される1、2またはそれ以上の基で任意に置換され得る、

請求項1に記載のフレグランス組成物。

【請求項3】

1重量%までのエチルシクロヘキサンカルボキシラートをそこへ混合することにより得られる「増強された」匂いプロファイルを有する請求項2に定義された式(I)の少なくとも1つのエステルを含む、フレグランス組成物。

10

【請求項4】

請求項1～3のいずれか一項に記載のフレグランス組成物を含む、フレグランスが付与された物品。

【請求項5】

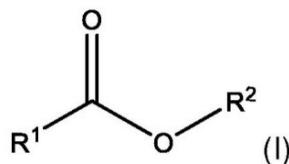
少なくとも1のオドラントエステルを含む組成物にエチルシクロヘキサンカルボキシラートを添加するステップを含み、エチルシクロヘキサンカルボキシラートおよび少なくとも1のオドラントエステルの間の重量比が、1:10,000,000～1:100(エチルシクロヘキサンカルボキシラート:エステル)である、エステルのフルーティー特徴を増強する方法。

20

【請求項6】

オドラントエステルが、式(I)

【化2】



で表され、300まで(例として130～250)の分子量を有する化合物である、式中
i i i) R^1 は、メチル、エチル、C₃～C₆アルキル、およびC₂～C₆アルケニルから選択され、および

R^2 は、14Cまでの原子を含有し、-OH、-C(=O)、および-O-から選択される1、2または3つの官能基を任意に含み得る炭化水素ラジカルである；または

i i) R^1 は、14Cまでの原子を含有し、-OH、-C(=O)、および-O-から選択される1、2または3つの官能基を任意に含み得る炭化水素ラジカルであり、および R^2 は、メチル、エチル、C₃～C₆アルキル、およびC₂～C₆アルケニルから選択される；または

i i i) R^1 および R^2 は、それらが結合する原子と共に、5または6環原子を含有する環状エステルを形成し、ここで当該環は、アルキルおよびアルケニルから選択される1、2またはそれ以上の基で任意に置換され得る、

請求項5に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、フレグランス組成物およびそれらを増強する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フレグランス組成物は通常、天然および合成の両方の揮発性の個々の成分のブレンドであ

40

50

り、全体的に所望される快楽特徴をもたらすために、熟練した調香師によって慎重にブレンドされる。個々の成分は、この特定の所望される特徴を追加するために選択される。

【0003】

フレグランスの極めて一般的なクラスは、エステルである。エステルは多くの植物のエッセンシャルオイルに含まれており、甘くフルーティーな匂いで知られている。結果として、それらは、フレグランス組成物のための人気のある選択肢である。人気のあるフレグランスエステルの典型例は、ベンジルアセタート、ボルニルアセタート(1,7,7-トリメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イルアセタート)、2-tert-ブチル-シクロヘキシルアセタート(AgrumexTM)およびオクタヒドロ-4,7-メタノ-3aH-インデン-3a-カルボン酸、エチルエステル(FruitateTM)、および1,3-シクロヘキサジエン-1-カルボン酸、2,6,6-トリメチル-、エチルエステル(Ethyl SafranateTM)を包含する。これらの全ては、心地よい、所望の匂いを有することが知られている。10

【0004】

特定の成分の添加が、エステル含有フレグランス組成物の所望の特性を増強させることができることが今や見出された。したがって、少なくとも1つの成分がエステルであるフレグランス成分のブレンドを含むフレグランス組成物であって、当該組成物は1重量%までのエチルシクロヘキサノアートを追加で含む、前記組成物が提供される。

【0005】

エチルシクロヘキシルカルボキシラートと称されることもある、エチルシクロヘキサノアート(CAS 3289-28-9)は、周知のフレーバーおよびフレグランスリソースであるGood S cents Companyのデータベースにおいて「フルーティー、チーズのような、ワインのような」と説明される匂いを有する。これは、様々な天然の油、例えば、バージンオリーブオイル(例えば、Reiners et al, J. Agric. Food Chem. 1998, 46, 2754-2763参照)およびラム酒(Franitza et al, J. Agric. Food Chem. 2016, 64, 637-645参照)に存在することが知られている。しかしながら、既知であり特徴づけられているが、それは商業用のフレグランス材料として製造されたことはなく、前記化合物を含むフレグランス組成物の開示はない。20

【発明の概要】

【0006】

エステルの匂い特徴を増強することが独自に発見された;アルコール、ケトンまたはアルデヒドなどの、他のクラスのフレグランス成分には感知できるほどの効果を有さない。30

【0007】

その上、この所望の効果を達成するためには、エチルシクロヘキサノアートの割合を厳しい制限内で使用しなければならないことが見出された。少なすぎると、増強効果がなく、多すぎると、望ましくない「チーズのような」匂いがある。エチルシクロヘキサノアートは、したがって、フレグランス組成物に基づいて、1重量%まで、好ましくは0.000001~0.05重量%、例として、0.00001~0.1重量%の間、これは0.0001~0.02重量%(例として、0.0005%または0.001%)を包含する、の濃度で使用されるべきである。しかしながら、フレグランス組成物に存在するエチルシクロヘキサノアートの量は、存在する他のフレグランス成分に依存して異なり得る。本発明のさらなる側面において、エチルシクロヘキサノアートのエステルに対する比率は、好ましくは、望ましくない「チーズのような」匂いを避けるために、厳しい制限内で使用しなければならないことが理解される。エチルシクロヘキサノアートは、したがって、1:10'000'000~1:100(1:5'000'000~1:500など、これは1:1'000'000~1:1'000を含む)のフレグランス組成物のエステル構成要素との重量比(エチルシクロヘキサノアート:エステル(単数または複数))で使用するべきである。40

【0008】

1重量%まで(例として0.000001、0.00001、0.00005、0.0050

0.1、0.0005、0.001、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5重量%のエチルシクロヘキサンアートを添加することを含む、少なくとも1つのエステルを含むフレグランス組成物のフレグランス品質を増強する方法も提供する。

【0009】

さらなる態様において、エステルの匂い特徴、とりわけステルが提供するフルーティーな匂い特徴を増強する方法を提供する。「フルーティーな特徴の増強」は、エチルシクロヘキサンカルボキシラートの添加が、よりジューシーでより自然な全体的な特徴として維持される匂い特徴をもたらすことを意味する。よって、フレーバーまたはフレグランス組成物にエチルシクロヘキサンカルボキシラートを添加するステップを含む、エステル、とりわけ以下に定義される式(I)のエステルのフルーティーな特徴を増強する方法を提供する。例えばこれは、ジューシーさ、およびグレープフルーツ、マンゴー、シトラス、オレンジ等の熟したフルーツの印象を増強する。

10

【0010】

「増強する」は、エステルの、およびそれが組み込まれているフレグランス組成物の快楽性が、より心地よいだけでなく、よりバランスがとれ、より自然であるおよび/またはより強い観点から改善されることを意味する。全体的な快楽効果は、エチルシクロヘキサンアートを含まない組成物と比較して、はるかに改善され、より所望のものであり、一般に、より好まれる。

【0011】

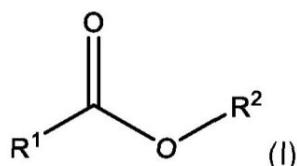
「エステル」は、少なくとも1つのエステル基(-C(=O)O-)を含む炭化水素化合物を意味する。環状エステルである、-デカラクトン(6-ペンチルテトラヒドロ-2H-ピラン-2-オン)；-ウンデカラクトン(5-ヘプチルオキソラン-2-オン)などのラクトンも包含する。任意に、当該炭化水素化合物は、アルコール(-OH)、カルボニル(-C(=O)-)、およびエーテル(-O-)などの他の(例として、1、2または3つの)官能基(単数または複数)を含んでも良い。エステルは、300MWまで、好みしくは130および250MWの間の分子量を有する。

20

【0012】

好みしい態様において、エステルは、式(I)

【化1】



で表され、300まで(例として130~250)の分子量を有する化合物である：式中i) R¹は、メチル、エチル、C₃~C₆アルキル、およびC₂~C₆アルケニル(例えば、ヘキセニル、プロパ-2-エニル)から選択され、および

R²は、14C原子まで(例えば5、6、7、8、9、10または11C原子)を含有し、-OH(アルコール)、-C(=O)- (カルボニル)、およびエーテル(-O-)から選択される1、2または3つの官能基を任意に含み得る炭化水素ラジカルである；または

i i) R¹は14C原子まで(例えは5、6、7、8、9、10または11C原子)を含有し、-OH(アルコール)、-C(=O)- (カルボニル)、およびエーテル(-O-)から選択される1、2または3つの官能基を任意に含み得る炭化水素ラジカルである、および

R²は、メチル、エチル、C₃~C₆アルキル、またはC₂~C₆アルケニル(例えは、ヘキセニル、プロパ-2-エニル)から選択される；または

i i i) R¹およびR²は、それらが結合する原子と共に、5または6環原子を含有する環状エステルを形成し、ここで当該環は、アルキルおよびアルケニルから選択される1、2またはそれ以上の基で任意に置換され得る。

40

50

【0013】

式(I)で表される化合物に関して使用される場合、特に明記されない限り、「炭化水素ラジカル」は、直鎖、分岐、単環、二環または三環式アルキル、直鎖、分岐、単環、二環または三環式アルケニル(1以上の二重結合を含む)、およびアリールを包含し、ここで、環(環状アルキル、環状アルケニル、アリールなど)は、任意にアルキルで置換され得る。

【0014】

エステルの非限定例は、R¹またはR²のいずれかがアルキルではない式(I)で表される化合物である。

さらに、エステルの非限定例は、炭化水素ラジカルが5~10個のC原子を含む、式(I)で表される化合物である。

10

【0015】

さらに、エステルの非限定例は、R¹およびR²が、それらが結合する原子と一緒に5または6個の環原子を含有する環状エステルを形成する式(I)の化合物であり、ここで環は、1つの直鎖C₁-C₁₂アルキル(例として、C₃、C₄、C₅、C₆、C₇、C₈、C₉アルキル)、または1つの直鎖C₃-C₁₀アルケニル(1またはそれ以上の二重結合を含む、例として、C₄、C₅、C₆アルケニル)で置換される。

【0016】

さらに、エステルの非限定例は、R¹およびR²が、それらが結合する原子と一緒に5または6個の環原子を含有する環状エステルを形成する式(I)の化合物であり、ここで環は、メチルおよび1つの直鎖C₁-C₁₂アルキル(例として、C₃、C₄、C₅、C₆、C₇、C₈、C₉アルキル)で、またはメチルおよび1つの直鎖C₃-C₁₀アルケニル(1またはそれ以上の二重結合を含む、例として、C₄、C₅、C₆アルケニル)で置換される。

20

【0017】

さらに、式(I)に従う既知のエステルは以下のものである：セドリルアセタート((1S,6R,8aR)-1,4,4,6-テトラメチルオクタヒドロ-1H-5,8a-メタノアズレン-6-イルアセタート)；Helvetolide(R)(2-(1-(3,3-ジメチルシクロヘキシル)エトキシ)-2-メチルプロピルプロピオナート)；4,8-ジメチル-2-(プロパン-2-イリデン)-1,2,3,3a,4,5,6,8a-オクタヒドロアズレン-6-イルアセタート；4-(tert-ブチル)シクロヘキシルアセタート；エチル2-メチルベンタノアート(Manzanate)；ヘキシルサリチラート；メチル3-オキソ-2-ペンチルシクロベンタンアセタート(Hedione)；2-tert-ブチル-シクロヘキシルアセタート(AgrumexTM)；オクタヒドロ-4,7-メタノ-3aH-インデン-3a-カルボン酸、エチルエステル(FruitateTM)；および1,3-シクロヘキサジエン-1-カルボン酸、2,6,6-トリメチル-,エチルエステル(Ethyl SafranateTM)である。式(I)に従うさらに特定のエステルは、メチル2,4-ジヒドロキシ-3,6-ジメチルベンゾアート(CAS 4707-47-5)；アリルヘプタノアート(CAS142-19-8)；ジメチルベンジルカルビニルアセタート(CAS151-05-3)；ジメチルベンジルカルビニルブチラート(CAS10094-34-5)；エチル2-メチルブタノアート(CAS7452-79-1)；3a,4,5,6,7,7a-ヘキサヒドロ-1H-4,7-メタノインデン-6-イルプロピオナート(CAS68912-13-0)；および(Z)-ヘキサ-3-エン-1-イルアセタート(CAS3681-71-8)である。

30

【0018】

エステルは合成成分であっても良く、またはこれらは天然のフレグランスオイルに存在し得る。既知の天然のフレグランスオイルに存在する個々のエステルは、「Perfume and Flavourist」または「Journal of Essential Oil Research」などの当業者に公知のジャーナルを参照して見出すことができ、またはS. Arctanderによる本、Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, New Jersey, USA、およびAllured Publishing Corporation Illinoisにより、より最近再版されたもの(1994)などの参照テキストに

40

50

リストされている。

【0019】

上述のフレグランス組成物は、少なくとも1のエステルに加えて、フレグランス組成物において有用であると当該技術分野で知られている他の天然のまたは合成の成分のいずれかを含有しても良い。かかる組成物の非限定例は以下を包含する：

エッセシャルオイルおよび抽出物、例としてカストリウム、コスツスルートオイル、オークモスアブソリュート、ゼラニウムオイル、ツリーモスアブソリュート、バジルオイル、ペルガモットオイルおよびマンダリンオイルなどのフルーツオイル、マートルオイル、パルマローズオイル、パチョリオイル、ブチグレインオイル、ジャスミンオイル、ローズオイル、サンダルウッドオイル、ワームウッドオイル、ラベンダーオイル油および/またはイランイランオイル；

【0020】

アルコール、例として桂皮アルコール((E)-3-フェニルプロパ-2-エン-1-オール)；cis-3-ヘキセノール((Z)-ヘキサ-3-エン-1-オール)；シトロネロール(3,7-ジメチルオクタ-6-エン-1-オール)；ジヒドロミルセノール(2,6-ジメチルオクタ-7-エン-2-オール)；EbanolTM((E)-3-メチル-5-(2,2,3-トリメチルシクロペンタ-3-エン-1-イル)ペンタ-4-エン-2-オール)；オイゲノール(4-アリル-2-メトキシフェノール)；エチルリナロール((E)-3,7-ジメチルノナ-1,6-ジエン-3-オール)；ファルネソール((2E,6Z)-3,7,11-トリメチルドデカ-2,6,10-トリエン-1-オール)；グラニオール((E)-3,7-ジメチルオクタ-2,6-ジエン-1-オール)；Super MuguetTM((E)-6-エチル-3-メチルオクタ-6-エン-1-オール)；リナロール(3,7-ジメチルオクタ-1,6-ジエン-3-オール)；メントール(2-イソプロピル-5-メチルシクロヘキサノール)；ネロール(3,7-ジメチル-2,6-オクタジエン-1-オール)；フェニルエチルアルコール(2-フェニルエタノール)；RhodinolTM(3,7-ジメチルオクタ-6-エン-1-オール)；SandaloreTM(3-メチル-5-(2,2,3-トリメチルシクロペンタ-3-エン-1-イル)ペンタン-2-オール)；テルピネオール(2-(4-メチルシクロヘキサ-3-エン-1-イル)プロパン-2-オール)；またはTimberolTM(1-(2,2,6-トリメチルシクロヘキシリル)ヘキサン-3-オール)；2,4,7-トリメチルオクタ-2,6-ジエン-1-オール、および/または[1-メチル-2(5-メチルヘキサ-4-エン-2-イル)シクロプロピル]-メタノール；

【0021】

アルデヒドおよびケトン、例としてアニスアルデヒド(4-メトキシベンズアルデヒド)；アルファアミル桂皮アルデヒド(2-ベンジリデンヘプタナール)；GeorgywoodTM(1-(1,2,8,8-テトラメチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロナフタレン-2-イル)エタノン)；ヒドロキシシトロネラール(7-ヒドロキシ-3,7-ジメチルオクタナール)；Iso E Super(R)(1-(2,3,8,8-テトラメチル-1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロナフタレン-2-イル)エタノン)；Isoraldeine(R)((E)-3-メチル-4-(2,6,6-トリメチルシクロヘキサ-2-エン-1-イル)ブタ-3-エン-2-オン)；3-(4-イソブチル-2-メチルフェニル)プロパナール；マルトール；メチルセドリルケトン；メチルイオノン；ベルベノン；および/またはバニリン；

【0022】

エーテルおよびアセタール、例としてAmbrox(R)(3a,6,6,9a-テトラメチル-2,4,5,5a,7,8,9,9b-オクタヒドロ-1H-ベンゾ[e][1]ベンゾフラン)；グラニルメチルエーテル((2E)-1-メトキシ-3,7-ジメチルオクタ-2,6-ジエン)；ローズオキシド(4-メチル-2-(2-メチルプロパ-1-エン-1-イル)テトラヒドロ-2H-ピラン)；および/またはSpirambrene(R)(2',2',3,7,7-ペンタメチルスピロ[ビシクロ[4.1.0]ヘプタン-2,5

10

20

30

40

50

‘ - [1 , 3] ジオキサン]) ;

【 0 0 2 3 】

大員環、例としてAmbrettolide((Z) - オキサシクロヘプタデカ - 10 - エン - 2 - オン) ; エチレンプラシラート(1 , 4 - ジオキサシクロジオキサシクロヘプタデカン - 5 , 17 - ジオン) ; および / またはExaltolide(R)(16 - オキサシクロヘキサデカン - 1 - オン) ; および

複素環、例としてイソブチルキノリン(2 - イソブチルキノリン)。

【 0 0 2 4 】

上述のエチルシクロヘキサノアートおよび少なくとも 1 のエステルを含むフレグランス組成物は、フレグランスが付与された物品の幅広い範囲において、例えば、ファインおよび機能的香料のあらゆる分野、たとえば香水、エアケア製品、家庭用製品、洗濯製品、ボディケア製品および化粧品などにおいて用いることができる。組成物は、特定の用途および他のオドラント成分の性質および分量に依存して広く異なる量において用いることができる。割合は、典型的には、応用品の 0 . 1 ~ 20 重量パーセントである。一態様において、本発明の組成物を、0 . 2 ~ 1 . 5 重量パーセント(例として 0 . 8 ~ 1 重量%)の量においてファブリック柔軟剤またはシャンプーにおいて用いても良い。別の態様において、エチルシクロヘキサノアートおよび少なくとも 1 のエステルを含むフレグランス組成物を、5 ~ 20 重量パーセント(例として約 30 重量パーセントまで)の量においてファイン香料において使用しても良い。しかしながら、熟練した調香師はより低い濃度またはより高い濃度で、効果を達成すること、または新規のアコードを生み出すこともできるため、これらの値は、例として与えられるに過ぎない。

10

【 0 0 2 5 】

その上、上述のフレグランス組成物を含むフレグランスが付与された物品が水で希釈される場合、匂い性能が増強されることが見出された。よって、特定の一態様として、シャンプーおよびシャワーゲルなどのリンスオフ製品だけではなく、水で高度に希釈される、手洗いファブリック洗浄剤(液体または粉末)または多目的フロアクリーナーなどにおける上述のエチルシクロヘキサノアートおよび少なくとも 1 のエステルを含むフレグランス組成物の使用が提供される。

20

【 0 0 2 6 】

エチルシクロヘキサンカルボキシラートが、知覚される悪臭、たとえばキッチンの悪臭、バスルームの悪臭、汗の悪臭等を優位に低減することが観察された。よってさらなる例として、エチルシクロヘキサンカルボキシラートが混合され得るエアケア製品を挙げることができる。

30

【 0 0 2 7 】

上記のフレグランス組成物は、フレグランス組成物を消費者製品ベースと単に直接混合することにより用いても良く、またはより前のステップにおいて、封入材料、例えば、ポリマー、カプセル、マイクロカプセルおよびナノカプセル、リポソーム、フィルム形成剤、炭素またはゼオライトなどの吸収剤、環状オリゴ糖類およびそれらの混合物などで封入してもよい。

40

【 0 0 2 8 】

本明細書に使用されるすべてのパーセンテージおよび比率は、特に明記しない限り重量による。

ここで、以下の非限定的な例を参照して本発明をさらに説明する。これらの例は、例示のみを目的とするものであり、当業者により変更および修正がなされ得ることが理解される。

【 0 0 2 9 】

例 1 : エチルシクロヘキサノアートの合成

シクロヘキサン(64 g)中のシクロヘキサンカルボン酸(64 g 、 0 . 50 mol)および p - トルエンスルホン酸(1 . 0 g 、 0 . 01 mol)を 73 ℃まで加熱した。エタノール(64 g 、 1 . 39 mol)を 90 分かけて添加し、反応混合物をさらに 90 分間還流させながら攪拌し、時間をかけて水相を徐々に除去した。反応混合物を室温まで冷却

50

した後、有機相を H_2O 、4% Na_2CO_3 水溶液および H_2O で洗浄した。有機相を濃縮および蒸留し、73 g (93%) のエチルシクロヘキサンカルボキシラートを無色のオイルとして得た。

【0030】

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 4.09 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 2.25 (tt, J = 11.3, 3.7 Hz, 1H), 1.90-1.83 (m, 2H), 1.78-1.70 (m, 2H), 1.64-1.58 (m, 1H), 1.46-1.36 (m, 2H), 1.31-1.17 (m, 3H), 1.22 (t, J = 7.1 Hz, 3H) ppm.
 ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 176.0 (s), 59.9 (t), 43.2 (d), 29.0 (2t), 25.7 (t), 25.4 (2t), 14.2 (q) ppm.

MS (EI, $t_{\text{R}} = 4.89$ min): 156 (43, $[\text{M}]^{+ \cdot}$), 128 (21), 115 (16), 111 (41), 110 (1023), 101 (68), 88 (21), 83 (100), 82 (17), 81 (17), 73 (21), 68 (15), 67 (16), 55 (79), 54 (11), 41 (38), 39 (20), 29 (30), 27 (20).

【0031】

例2:

以下の溶液を調製した。

A) エタノール中の0.1重量%エチルシクロヘキサノアート

B) エタノール中の10重量%フレグラント成分

【0032】

上記の2つのアルコール溶液を1:1の比率で混合した。

溶液B単独、およびA+Bの混合物の両方を、ランダムな順序で、吸い取り紙上にて三点試験法で臭覚的に評価した。訓練されたパネルは、もしあれば、嗅覚の違いを説明するよう求められた。結果を以下の表1にまとめる。

【0033】

【表1】

表1:

	B - 化合物	混合物の匂い説明
スルト	I-1 ベンジルアセタート (CAS 140-11-4)	±
	I-2 ボルニルアセタート (CAS 125-12-2)	± (より深い、より田舎を思わせる、よりジューシー、よりモミ針葉)
	I-3 リナリルアセタート (CAS 115-95-7)	± (ベルガモットキャンディー)
	I-4 4-(tert-ブチル)シクロヘキシルアセタート (CAS 32210-23-4)	±
	I-5 Argumex (CAS 88-41-5)	± (よりジューシー、自然なフルーティーなリンゴ、より化学的でない新鮮さ)
	I-6 Fruitate (CAS 80623-07-0)	± (自然な、リフト&ジューシーさの向上)
	I-7 Hedione (CAS 24851-98-7)	±
	I-8 Manzanate (CAS 39255-32-8)	± (より自然、ジューシー、熟れすぎたリンゴ新鮮さ)
	I-9 ヘキシルサリチラート (CAS 6259-76-3)	± (新鮮さ、ミントのようなウインターフレーバーを連想)
	I-10 Ethyl Safranate (CAS 35044-59-8)	± (よりリフト、よりフルーティーでジューシーなアロマ、より心地よい)

【0034】

10

20

30

40

50

【表2】

ケントン / アルデヒド	II-1	2, 6, 10-トリメチルウンデカ-9-エナール (CAS 141-13-9)	-/-
	II-2	デルタダマスコン (CAS 57378-68-4)	-/-
	II-3	3-(3-イソプロピルフェニル)ブタナール (CAS 125109-85-5)	-/-
	II-4	3-メチル-4-(2, 6, 6-トリメチルシクロヘキサ-2-エン-1-イル)ブタ-3-エン-2-オン (CAS 1335-46-2)	-/-
	II-5	Melonal 2, 6-ジメチルヘプタ-5-エナール (CAS 106-72-9)	-/-
	II-6	4-(4-メトキシフェニル)ブタン-2-オン (CAS 104-20-1)	-/-
	II-7	3-(4-イソブチル-2-メチルフェニル)プロパナール (CAS 1637294-12-2)	-/-
アルコール	II-8	(1-メチル-2-((1, 2, 2-トリメチルビシクロ[3.1.0]ヘキサン-3-イル)メチル)シクロプロピル)メタノール (CAS 198404-98-7)	-/-
	II-9	(1-メチル-2-(5-メチルヘキサ-4-エン-2-イル)シクロプロピル)メタノール (CAS 1655500-83-6)	-/-

【 0 0 3 5 】

±：混合物において、エステル（B）の全体的な性能が、明確に増強され、その特徴がわずかに変更された（詳細は括弧内に記載）。

-/-： 両方の成分が個々として認識され、それら自体は結び付かず、フレグラント成分（B）単独よりも心地よくない傾向にある。

(0 0 3 6)

上記の結果からわかるように、フレグラントエステルへのエチルシクロヘキサノアートの添加は、より心地よく、よりバランスの取れた、より自然なおよび／またはより強い組成物をもたらし、これは、エステル単独と比較してより好ましい。他方、かかる利益は、エチルシクロヘキサノアートをフレグランタルデヒド、ケトンまたはアルコールに添加した場合には観察されなかった。

〔 0 0 3 7 〕

例 3 :

エチルシクロヘキサノアート(A)を、いくつかのオドラントエステルと組み合わせて、示した異なる濃度で、吸い取り紙上にて評価した。結果を以下の表2に示す。

(0 0 3 8)

【表3】

表2：

A[%]	B Ethyl Safranate @10% エタノール	Fruitate @10% エタノール	Argumex @10% エタノール
1	--	--	--
0.5	--	--	--
0.2	-	-	-
0.1	±	±	±
0.01	++	++	++
0.001	++	++	++
0.0001	+	+	++

10

20

【0039】

- - : 不快、チーズのような動物様

- : チーズのような動物様になる、

± : 混合物において、エステル（B）の全体的な性能が、明確に増強され、その特徴がわずかに変更された

+ : エステル（B）の全体的な特徴および性能が、やや増強された

++ : エステル（B）の全体的な特徴および性能が、明確に増強され、および混合物は（B）単独よりも好まれた。

【0040】

例4：シャンプーに好適なフレグランスアコード

30

40

50

【表 4】

化合物 / 成分	重量部 1/1000	
Agrumex	40	
アリルヘプタノアート	25	
ベンジルアセタート	20	
Citronellol	20	
シクロヘキサール	24	
デルタダマスコン	1	
ジヒドロミルセノール	50	10
ジメチルベンジルカルビニルアセタート	15	
ジメチルベンジルカルビニルブチラート	5	
ジプロピレングリコール (DPG)	177	
エチル 2-メチルブタノアート	7	
Evernyl (メチル 2, 4-ジヒドロキシ-3, 6-ジメチルベンゾアート)	8	
Fixolide (1-(3, 5, 5, 6, 8, 8-ヘキサメチル-5, 6, 7, 8-テトラヒドロ ナフタレン-2-イル)エタン-1-オン)	30	
Florocyclene (3a, 4, 5, 6, 7, 7a-ヘキサヒドロ-1H-4, 7-メタノインデン -6-イル プロピオナート)	20	20
Galaxolide (4, 6, 6, 7, 8, 8-ヘキサメチル-1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ- シクロペンタ [g] イソクロメン)	120	
cis-3-ヘキサン-1-オール	3	
(Z)-ヘキサ-3-エン-1-イルアセタート	3	
2-ベンジルイデンオクタナール	50	
Beta Ionone ((E)-4-(2, 6, 6-トリメチルシクロヘキサ-1-エン-1-イル) ブタ-3-エン-2-オン)	60	
Iso E Super	20	30
Lilial (3-(4-(tert-ブチル)フェニル)-2-メチルプロパナール)	50	
リナロール	30	
Manzanate	3	
Orange oil	60	
Peach Pure (γ -ウンデカラクトン)	10	
2-フェノキシエチルイソブチラート	140	
Tricyclal (2, 4-ジメチルシクロヘキサ-3-エン-1-カルバルデヒド)	6	
エチルシクロヘキサノアート (以下表 3 に示されるように希釈)	3	
	合計 : 1000	40

【0041】

29.6 重量 % の式 (I) に従うエステル、および表 3 の最初の欄に示される可変の量のエチルシクロヘキサノアート (A) を DPG 中に含むフレグランスマコードを、訓練されたパネルによって、そのまま (吸い取り紙上において)、シャンプー (フレグランスマコード @ 0.5 重量 %) 中、および水で希釈したシャンプー (フレグランスマコード @ 0.5 重量 %) 中で評価した。結果を以下表 3 に示す。

【0042】

【表5】

表3：

	(A) [%]	吸い取り紙上	シャンプー中	50mLの水中の 2mLのシャンプー
4.1	10.0	熟しすぎ不快	熟しすぎ、汗っぽい動物様、不快	熟しすぎ、汗っぽい動物様、不快、よりリフト、より強い、しかし不快
4.2	1.0	よりジューシー ¹⁰ よりグリーン より強い	強いジューシーでフルーティーなリンゴ、全体的な香料特徴をカバーし始める、まだ好かれる	強いジューシーでフルーティーなリンゴ、全体的な香料特徴をカバーし始める、まだ好かれる
4.3	0.1	グリーンなパイナップルエステルを後押しする、より攻撃的	既に利益を得た、より自然、よりジューシー、より心地よい、より深い、より強い、明確な利益、4.2より好まれた	既に利益を得た、より自然、よりジューシー、より心地よい、より深い、より強い、明確な利益、4.2より好まれた
4.4	0.01	明確で良好な利益、ジューシーさを後押しする	既に利益を得た、より自然、よりジューシー、より心地よい、より深い、より強い、明確な利益、よりリフト、より新鮮、効果がよりさらに顕著	既に利益を得た、より自然、よりジューシー、より心地よい、より深い、より強い、明確な利益、よりリフト、より新鮮、効果がよりさらに顕著、好かれる、4.3より好まれた
4.5	0.001	よりジューシー ²⁰ 既に利益を得た	既に利益を得たより自然でよりジューシーでより心地よい	既に利益、より自然、よりジューシー、より心地よい、より丸を帯びた、グリーンな攻撃が少なく、より消費者にアピールし、より自然

【0043】

上記の表3における、フレグランスアコードの嗅覚的な説明の概要からわかるように、エチルシクロヘキサノアートのエステルへのプラスの影響は、単独で取るアルコール、アルデヒドおよびケトンに関する知見よりも、より有効であり、快樂的により心地よいフレグランス製剤をもたらす。

フロントページの続き

審査官 井上 恵理

(56)参考文献

特開2015-143221 (JP, A)

TAKEOKA, G. R. et al. , Cyclic esters: compounds possessing remarkably low odor thresholds , Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie , (1991), vol.24, no.6 , pp. 569-570

FERREIRA, V. et al. , Modeling Quality of Premium Spanish Red Wines from Gas Chromatography-Olfactometry Data , Journal of Agricultural and Food Chemistry , (2009), vol.57, no. 16 , pp. 7490-7498 , DOI:10.1021/jf9006483

ROSS, C. F. et al. , Aroma profile of Niagara grape juice contaminated with multicoloured Asian lady beetle taint using gas chromatography/mass spectrometry/olfactometry , International Journal of Food Science and Technology , (2010), vol.45, no.4 , pp. 789-793 , DOI:10.1111/j.1365-2621.2010.02197.x

FAN, W. et al. , Identification of Aroma Compounds in Chinese "Moutai" and "Langjiu" Liquors by Normal Phase Liquid Chromatography Fractionation Followed by Gas Chromatography/Olfactometry , Flavor Chemistry of Wine and other Alcoholic Beverages(ACS symposium series) , (2012), vol.1104 , pp.303-338

GUTH, H. et al. , A comparative study of the potent odorants of different virgin olive oils , Fette Wissenschaft Technologie , (1991), vol.93, no.9 , pp. 335-339 , DOI:10.1002/lipi.19910930903

ESCUDERO, A. et al. , Analytical Characterization of the Aroma of Five Premium Red Wines. Insights into the Role of Odor Families and the Concept of Fruitiness of Wines , Journal of Agricultural and Food Chemistry , (2007), vol.55, no.11 , pp. 4501-4510 , DOI:10.1021/jf0636418

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B名)

C 11 B 9 / 00 - 9 / 02

A 61 K 8 / 00 - 8 / 99

A 61 Q 1 / 00 - 90 / 00

C 11 D 1 / 00 - 19 / 00

J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)

C A p l u s / R E G I S T R Y / M E D L I N E / E M B A S E / B I O S I S (S T N)

F S T A (S T N)

M i n t e l G N P D